



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

51 Int. Cl.³: A 23 L 1/226

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



12 **PATENTSCHRIFT** A5

11

624 833

21 Gesuchsnummer: 8552/75

22 Anmeldungsdatum: 01.07.1975

30 Priorität(en): 02.07.1974 GB 29306/74

24 Patent erteilt: 31.08.1981

45 Patentschrift
veröffentlicht: 31.08.1981

73 Inhaber:
Unilever N.V., Rotterdam (NL)

72 Erfinder:
Tamme Doornbos, Doetinchem (NL)
Godefridus Antonius M. Van den Ouweland,
Zevenaar (NL)

74 Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

54 Verfahren zur Herstellung eines Lebensmittels.

57 Es wird ein Lebensmittel hergestellt, das beim Erhitzen über 90° C infolge Zersetzung einer Amadori-Umlagerungsverbindung aromatisiert wird. Dem Lebensmittel wird wenigstens eine Amadori-Umlagerungsverbindung mit einem Schmelzpunkt unter 170° C, wie sie durch Reaktion einer 6-Desoxyaldohexose und einer alpha-Aminosäure erhalten wird, in einer Menge von 1 bis 500 Teilen der Amadori-Umlagerungsverbindung pro eine Million Teile des Lebensmittels einverleibt. Dabei trägt man dafür Sorge, dass die Temperatur während der Herstellung und des Aufbewahrens 90° C nicht überschreitet, damit sich die Amadori-Umlagerungsverbindung nicht vorzeitig zersetzt.

Das Lebensmittel ist vorzugsweise ein Brat-, Back- oder Kochfett, einschliesslich Margarine. Es kann vor allem zum Fritieren verwendet werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines Lebensmittels, das beim Erhitzen über 90 °C infolge Zersetzung einer Amadori-Umlagerungsverbindung aromatisiert wird, dadurch gekennzeichnet, dass man dem Lebensmittel wenigstens eine Amadori-Umlagerungsverbindung mit einem Schmelzpunkt unter 170 °C, wie sie durch Reaktion einer 6-Desoxyaldohexose und einer α -Aminosäure erhalten wird, in einer Menge von 1 bis 500 Teilen der Amadori-Umlagerungsverbindung pro eine Million Teile des Lebensmittels einverleibt, wobei man dafür Sorge trägt, dass die Temperatur während der Herstellung und des Aufbewahrens 90 °C nicht überschreitet, damit sich die Amadori-Umlagerungsverbindung nicht vorzeitig zersetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lebensmittel ein Brat-, Back- oder Kochfett, einschliesslich Margarine, herstellt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Amadori-Umlagerungsverbindung einverleibt, wie sie durch Reaktion von Prolin, Hydroxyprolin, Serin oder α -Aminobuttersäure als α -Aminosäure und einer 6-Desoxyaldohexose erhalten wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Amadori-Umlagerungsverbindung einverleibt, wie sie durch Reaktion von Rhamnose, Fucose oder Chinovose als 6-Desoxyaldohexose und einer α -Aminosäure erhalten wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 5 bis 100 Teile Amadori-Umlagerungsverbindung je eine Million Teil Lebensmittel einverleibt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die α -Aminosäure eine natürlich vorkommende α -Aminosäure ist.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zu Herstellung eines Lebensmittels, das beim Erhitzen über 90 °C infolge Zersetzung einer Amadori-Umlagerungsverbindung aromatisiert wird.

Bekannte Verfahren zur Aromatisierung von Lebensmitteln, die Amadori-Verbindungen selbst sowie auch ihre Verwendung zum Aromatisieren von Lebensmitteln sind in den folgenden Veröffentlichungen beschrieben: deutsche Patentschrift Nr. 2 529 320, holländische Patentschrift Nr. 161 350, US-Patentschrift Nr. 4 022 920 und britische Patentschrift Nr. 1 514 910.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung des Lebensmittels ist dadurch gekennzeichnet, dass man dem Lebensmittel wenigstens eine Amadori-Umlagerungsverbindung mit einem Schmelzpunkt unter 170 °C, wie sie durch Reaktion einer 6-Desoxyaldohexose und einer α -Aminosäure erhalten wird, in einer Menge von 1 bis 500 Teilen der Amadori-Umlagerungsverbindung pro eine Million Teile des Lebensmittels einverleibt, wobei man dafür Sorge trägt, dass die Temperatur während der Herstellung und des Aufbewahrens 90 °C nicht überschreitet, damit sich die Amadori-Umlagerungsverbindung nicht vorzeitig zersetzt.

Das erfindungsgemässe Verfahren eignet sich insbesondere zur Herstellung eines Brat-, Back- oder Kochfettes, einschliesslich Margarine. Bevorzugte Amadori-Umlagerungsverbindungen sind solche, wie sie durch Reaktion von Prolin, Hydroxyprolin, Serin oder α -Aminobuttersäure als α -Aminosäure und einer 6-Desoxyaldohexose erhalten werden.

Eine weitere bevorzugt verwendbare Amadori-Umlagerungsverbindung ist durch Reaktion von Rhamnose, Fucose oder Chinovose als 6-Desoxyaldohexose und einer α -Aminosäure erhältlich. Dem Lebensmittel werden 1 bis

500 Teile, vorzugsweise 5 bis 100 Teile, Amadori-Umlagerungsverbindung je eine Million Teile Lebensmittel einverleibt.

Die genannte α -Aminosäure kann eine natürlich vorkommende α -Aminosäure sein.

Falls die erfindungsgemäss hergestellten Lebensmittel auf mehr als 90 °C erhitzt werden, so erhalten sie einen rahmartigen, butterartigen Geschmack oder Geruch bzw. ein rahmartiges, butterartiges Aroma mit einer angenehmen, an Brot erinnernden Note.

Durch Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens kann ein bestehendes Geruchs-, Geschmacks- oder Aromacharakteristikum erhöht, wenn es in gewisser Hinsicht unzulänglich ist, oder der bestehende Geruchs-, Geschmacks- oder Aromaeindruck kann ergänzt werden, um seine Eigenschaften, seinen Charakter oder seinen Geschmack zu erhöhen.

Unter dem Ausdruck Lebensmittel ist in dem vorliegenden Zusammenhang vorzugsweise ein festes, halbfestes oder flüssiges, geniessbares Material zu verstehen, das gewöhnlich, jedoch nicht notwendigerweise, einen Nährwert hat. Das Lebensmittel kann auch aus einem konzentrierten Lebensmittel bestehen.

Unter dem Ausdruck «Bestandteil für Lebensmittel» ist in dem vorliegenden Zusammenhang im allgemeinen ein festes, halbfestes oder flüssiges geniessbares Material zu verstehen, das eine Komponente der Zusammensetzung oder des Rezepts eines Lebensmittels oder einen Zusatz zu einem Lebensmittel darstellt und das in irgendeiner Stufe bei der Herstellung dem verzehrbereiten Lebensmittel zugefügt werden kann.

Fette umfassen im vorliegenden Zusammenhang nicht nur die gewöhnlich festen Fettsäureglyceride, die üblicherweise als «Fette» bezeichnet werden, sondern auch die gewöhnlich flüssigen Fettsäureglyceride, die üblicherweise als «Öle» bezeichnet werden. «Gewöhnlich» bedeutet bei einer Temperatur von etwa 20 °C. Es ist ersichtlich, dass die verwendeten Brat-, Back- oder Kochfette Speisefette sein müssen. Die Fette können auch einer oder mehreren für solche Fette an sich bekannten Behandlungen, wie z.B. Hydrierung, Umesterung oder Fraktionierung in irgendeiner gewünschten Folge von Behandlungen, unterworfen werden. Es können auch Mischungen von Fetten zur Anwendung gelangen.

Margarine ist eine geniessbare Emulsion aus Fett und Wasser, vorzugsweise vom Wasser-in-Öl-Typ.

Es ist überraschenderweise gefunden worden, dass, wenn die Amadori-Umlagerungsverbindungen der 6-Desoxyaldohexosen und gewisser α -Aminosäuren unter geregelten Bedingungen erhitzt werden, sie eine Mischung von Verbindungen ergeben, die bei Anwesenheit in einem Lebensmittel oder einem Bestandteil für ein Lebensmittel in geringerem Anteil diesem Lebensmittel oder Bestandteil für ein Lebensmittel ein reiches, volles Aroma und/oder einen Geruch bzw. Geschmack, die an Rahm und/oder Butter erinnern, mit einer angenehmen Note, die an Brot anklingt, erteilen.

Während eines ersten Erhitzens unter geregelten Bedingungen auf eine Temperatur von weniger als 90 °C findet eine chemische Reaktion zwischen der 6-Desoxyaldohexose und den Aminosäuren statt. Die dabei gebildete Produkte sind die weiter oben genannten Amadori-Umlagerungsverbindungen, die aber noch kein Aroma aufweisen bzw. abgeben. Nach dem Erhitzen auf eine Temperatur von mehr als 90 °C, nämlich beim frittieren, kochen, backen usw., zersetzen sich die Amadori-Umlagerungsverbindungen, es findet also eine zweite chemische Umsetzung statt. Bei dieser weiteren Reaktion entwickelt sich der weiter oben beschriebene rahmartige, butterartige Geschmack bzw. das rahmartige, butterartige Aroma mit einer an Brot erinnernden Note. Das erhaltene Produkt verleibt also dem fertigen Lebensmittel erst das gewünschte Aroma ein, wenn es auf eine Temperatur von mehr als 90 °C erhitzt wird.

Die Amadori-Umlagerungsreaktion ist an sich bekannt und z. B. von J. E. Hodge in «Advances in Carbohydrate Chemistry», Bd. 10, Seiten 161–205 (1955), Academic Press, New York, und in «The Merck Index», 8. Ausgabe (1968), Seite 1139, beschrieben. Die Herstellung von z. B. Amadori-Umlagerungsverbindungen, die von Glycose abgeleitet sind, ist von E. F. L. J. Anet in «Australien J. Chem.», Bd. 10, Seiten 193–197 (1957) beschrieben.

Im allgemeinen werden Aminosäuren oder ihre Salze mit einer Aldose in einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Methanol, erhitzt, um ein Aldosylamin zu erzeugen, das in die Amadori-Umlagerungsverbindung umgelagert wird. Während die Reaktion bei Raumtemperatur eintritt, kann eine Erhitzung angewendet werden, bei welcher die Temperatur von dem verwendeten Lösungsmittel abhängig ist. Das Aldosylamin braucht nicht isoliert zu werden. Bei der Umlagerungsreaktion liefern die Aminosäuren die Protonen, und es braucht keine andere Säure hinzugefügt zu werden.

Bei der Herstellung der im erfindungsgemässen Verfahren verwendeten Amadori-Verbindungen kann der reduzierende Zucker oder die Aldose aus der Gruppe, bestehend aus den 6-Desoxyaldohexosen, ausgewählt werden. Beispiele dieser Zucker sind 6-Desoxy-L- oder D-Mannose (L- oder D-Rahmannose), 6-Desoxy-L- oder -D-Galaktose (L- oder D-Fucose), 6-Desoxy-L- oder -D-Glucose (L- oder D-Chinovose). Rhamnose, Fucose und Chinovose werden bevorzugt. Auch Mischungen von 6-Desoxyaldohexosen können Anwendung finden.

Da die Zucker asymmetrische Kohlenstoffatome besitzen, können sie links- oder rechtsdrehend sein oder sie können aus einer Mischung von beiden isomeren Formen bestehen. Es ist ersichtlich, dass alle diese möglichen isomeren Formen umfasst sind.

Die bei der Herstellung der genannten Amadori-Umlagerungsverbindungen bevorzugt eingesetzten Aminosäuren sind α -Aminosäure, vor allem die natürlich vorkommenden α -Aminosäure. Die zu verwendenden α -Aminosäuren sollen in solcher Weise ausgewählt werden, dass die sich ergebende Amadori-Umlagerungsverbindung, die aus der Umsetzung der α -Aminosäure mit der 6-Desoxyaldohexose erhalten ist, einen Schmelzpunkt unter 170 °C hat. Beispiele von bevorzugten α -Aminosäuren sind Prolin, Hydroxyprolin, Serin und α -Aminobuttersäure.

Auch Mischungen der α -Aminosäuren können Anwendung finden.

Die meisten der Aminosäuren haben ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und können daher links- oder rechtsdrehend sein oder sie können eine Mischung von beiden isomeren Formen sein. Es ist ersichtlich, dass alle diese möglichen isomeren Formen innerhalb des Rahmens der Erfindung umfasst sind.

Die Amadori-Verbindungen können aus ihrer Reaktionsmischung in im wesentlichen reiner Form isoliert werden. Sie können jedoch auch durch übliche Reinigungsarbeiten gereinigt werden.

Die Zeitdauer des Erhitzens liegt im allgemeinen in der Grössenordnung von etwa 30 Minuten. Es ist ersichtlich, dass diese Erhitzung in irgendeiner Stufe der Zubereitung der Lebensmittel oder Bestandteile für Lebensmittel nach der Einverleibung der Amadori-Umlagerungsverbindungen und vor ihrem endgültigen Verzehr stattfinden kann.

Die hier beschriebenen Aromatisierungszusammensetzungen können in Abhängigkeit von der gewünschten physikalischen Form des Lebensmittels oder des Bestandteils des Lebensmittels fest, halbfest, flüssig oder emulgiert sein. Gewünschtenfalls können die Amadori-Umlagerungsverbindungen auch zeitweise von irgendeiner chemischen oder physikalischen Einwirkung durch Überzüge oder Einkapselung geschützt werden. Sie können auch geniessbaren Trägern, Verdünnungsmitteln oder anderen geniessbaren Trägern, wie z. B.

auch aromatisierenden, den Geschmack beeinflussenden oder würzenden Zubereitungen oder Konzentraten, einverleibt werden.

Die Amadori-Umlagerungsverbindungen können geniessbaren Trägern, Verdünnungsmitteln oder anderen geniessbaren Trägerstoffen einverleibt werden. Wenn die Amadori-Umlagerungsverbindungen Margarine einverleibt werden, können sie der Fettphase oder der wässrigen Phase in irgendeiner Stufe der Herstellung der Margarine zugesetzt werden, vorausgesetzt, dass die Verfahrensstufen nicht zu einer vorzeitigen Entwicklung des Aromas aus den Amadori-Umlagerungsverbindungen heraus führen. Auch Mischungen von verschiedenen Amadori-Umlagerungsverbindungen können für diesen Zweck verwendet werden.

Vor dem Erhitzen können die Amadori-Umlagerungsverbindungen dem Lebensmittel oder dem Bestandteil für das Lebensmittel an irgendeiner geeigneten Stelle bei der Herstellung des fertigen oder verzehrbereiten Produkts zugesetzt oder einverleibt werden.

Es ist ersichtlich, dass die Art des erhaltenen Aromas in seiner Note von der spezifischen α -Aminosäure (oder den spezifischen α -Aminosäuren), die bei der Herstellung der Amadori-Umlagerungsverbindung verwendet werden, abhängig ist.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist für Lebensmittel oder konzentrierte Lebensmittel anwendbar, die in Anwesenheit des Koch-, Brat- oder Backfettes, einschliesslich Margarine, pasteurisiert, sterilisiert, gekocht, gebraten und/oder gebacken werden. Beispiele für Lebensmittel sind Bäckereiprodukte, Bratensossen und Tunken.

Es ist ersichtlich, dass die anzuwendenden Mengen von Amadori-Umlagerungsverbindungen, um die gewünschten Geruchs-, Geschmacks- und Aromaeigenschaften zu schaffen, in weitem Umfang variiert werden können. So werden die Amadori-Umlagerungsverbindungen in Lebensmitteln in Mengen von etwa 1 Teil je Million (ppm) bis etwa 500 ppm, berechnet auf das Lebensmittel in der verzehrbereiten Form, benutzt. Sehr gute Ergebnisse sind in dem Bereich von 5 bis 100 ppm erhalten worden. Da diese Konzentrationen für den Fall von verzehrbereiten Lebensmitteln zutreffen, ist es ersichtlich, dass, wenn konzentrierte Lebensmittel in Betracht kommen, merklich höhere Konzentrationen in Abhängigkeit von dem Grad der Verdünnung, welche sie bei der Zubereitung für den Verzehr erfahren, angewendet werden können.

Um Produkte mit einem noch volleren Geschmack und Aroma oder einer speziellen erwünschten Note zu erzielen, können die Amadori-Umlagerungsverbindungen zusammen mit üblichen Aromatisierungsmitteln benutzt werden.

Die Dosierung dieser wahlweise angewendeten üblichen Aromatisierungsmittel ist von der Art des Lebensmittels und der Art des Geschmacks, Geruchs oder Aromas, das man zu erhalten wünscht, ebenso wie von den anderen zugesetzten Bestandteilen, wie Kräutern, Gewürzen, Extrakten, Konservierungsmitteln, Antioxydationsmitteln, Puffermitteln und Neutralisationsmitteln, Enzymen und Nahrungsergänzungen, abhängig.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1

In einen 250 ml-Dreihalskolben, der ein Thermometer, einen Rührer und einen Tropftrichter trug, wurden 8,2 g 6-Desoxy-D-galactose und 7,13 g L-Prolin in 75 ml von 96%igem Äthanol während drei Stunden unter Rückfluss in einer Stickstoffatmosphäre gerührt.

Die Lösung wurde dann in einem Wasserstrahlvakuum auf annähernd 25 ml konzentriert und mit 20 ml Wasser verdünnt, und die sich ergebende Lösung wurde durch eine Säule von BIO-RAD AG 50W-X8 geführt. Die Eluierung mit einer Lösung von 0,1 n-Trichloressigsäure ergab eine Anzahl von Frak-

tionen, welche die gewünschte Amadori-Umwandlungsverbindung enthielten. Diese Fraktionen wurden vereinigt und kontinuierlich mit Äther extrahiert, um die Trichloressigsäure zu entfernen. Die sich ergebende wässrige Lösung wurde dann zur Trockene eingedampft, und der Ölrückstand wurde aus 20 ml Äthanol bei -30°C kristallisiert. Die Gesamtausbeute betrug 5,4 g (42% der theoretischen Menge), F. 146 bis 147°C (Zersetzung).

Infrarotabsorptionen (in KBr-Scheibe) waren bei 3240, 3080, 3030, 2990, 2975, 2938, 2920, 1615, 1445, 1400, 1350, 1335, 1320, 1308, 1290, 1265, 1242, 1230, 1215, 1195, 1165, 1148, 1130, 1120, 1105, 1049, 1025, 1005, 960, 950, 920, 910, 890, 845, 810, 740, 660, 630, 580, 540, 498, 480 cm^{-1} .

Das NMR-Spektrum [in D_2O , interner Standard, 1, 1, 2, 2-Tetradeutero-3-(trimethylsilyl)-natriumpropionat] hatte Signale bei (Prolin-Teil), $\delta = 4,10\text{ ppm}$ (Dublett eines Dubletts), $\delta = 1,95$ (Multipllett), $\delta = 3,32$ (Multipllett), $\delta = 2,15$ (Multipllett); $\delta = 2,43$ (Multipllett), $\delta = 3,92$ (Multipllett); (Fucose-Teil), $\delta = 3,37$ (Dublett), $\delta = 3,50$ (Dublett); $\delta = 4,35$ (Dublett) $\delta = 4,16$ (Dublett), $\delta = 4,17$ (Dublett eines Dubletts), $\delta = 4,34$ (Multipllett), $\delta = 1,28$ (Dublett) und $\delta = 1,26$ (Dublett).

Beispiel 2

In der gleichen Vorrichtung, wie sie in Beispiel 1 beschrieben ist, wurden 1,64 g 6-Desoxy-D-glucose und 1,73 g L-Prolin drei Stunden in 15 ml von 96%igem Äthanol unter Rückfluss gekocht, während unter einer Stickstoffatmosphäre gerührt wurde.

Die Reaktionsmischung wurde konzentriert und durch eine Säule von BIO-RAD AG 50W-X8 (50 bis 100 Maschen) geführt. Eine Ionenaustauschchromatographie und Aufarbeitung des Eluats ergab ein Hauptprodukt, das aus Äthanol-Aceton (50/50) kristallisiert wurde. Die Ausbeute betrug 1,6 g (61% der theoretischen Menge), F. 138 bis 139°C (Zersetzung) $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 34,9^{\circ}$ (keine Mutarotation; in Wasser).

Infrarotabsorptionen (in KBr-Scheibe) waren bei 3420, 3300, 3050, 2980, 2940, 2915, 1718, 1628, 1490, 1458, 1418, 1390, 1377, 1365, 1340, 1325, 1315, 1305, 1265, 1225, 1200, 1150, 1133, 1124, 1110, 1085, 1075, 1050, 987, 961, 935, 870, 827, 820, 768, 723, 695, 640, 548, 523, 480, 430 cm^{-1} .

Das NMR-Spektrum [in D_2O , interner Standard 1, 1, 2, 2-Tetradeutero-3-(trimethylsilyl)-natriumpropionat] hatte Signale bei: (Prolin-Teil) $\delta = 4,19\text{ ppm}$ (Dublett eines Dubletts), $\delta = 2,12$, $\delta = 3,32$, $\delta = 1,44$, $\delta = 2,44$ und $\delta = 3,97$; (D-Chinovose-Teil), $\delta = 3,45$ (Dublett), $\delta = 3,52$ (Dublett), $\delta = 3,50$, $\delta = 4,17$ (Dublett), $\delta = 3,98$ (Dublett) $\delta = 3,75$ (Dublett eines Dubletts), $\delta = 3,87$, $\delta = 4,09$ (Multipllett), $\delta = 3,83$ und $\delta = 1,325$.

Beispiel 3

In der gleichen Vorrichtung, wie sie in Beispiel 1 beschrieben ist, wurden 10,92 g 6-Desoxy-L(+)-mannose und 13,8 g L-Prolin 8 Stunden in 100 ml von 96%igem Äthanol erhitzt, während in einer Stickstoffatmosphäre gerührt wurde. Die Reaktionsmischung wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, aufgearbeitet, und die Amadori-Umlagerungsverbindung trennte sich durch Kristallisation aus Äthanol. Die Ausbeute betrug 4,9 g (32% der theoretischen Menge), F. 141 bis $141,5^{\circ}\text{C}$ (Zersetzung).

Infrarotabsorptionen (in KBr-Scheibe) waren bei 3280, 3080, 2985, 2938, 2885, 1630, 1455, 1440, 1395, 1360, 1345, 1325, 1310, 1240, 1210, 1195, 1175, 1145, 1125, 1115, 1085, 1048, 1030, 1004, 958, 940, 925, 895, 865, 850, 820, 780, 720, 640, 575, 530, 485, 470 und 415 cm^{-1} .

Das NMR-Spektrum [in D_2O , interner Standard 1, 1, 2, 2-Tetradeutero-3-(trimethylsilyl)-natriumpropionat] hatte Signale bei (Prolin-Teil) $\delta = 4,19\text{ ppm}$ (Dublett eines Dubletts), $\delta = 4,15\text{ ppm}$ (Dublett eines Dubletts), $\delta = 1,91$ (Multipllett), $\delta = 3,27$ (Multipllett), $\delta = 2,14$ (Multipllett), $\delta = 2,41$ (Multipllett) und $\delta = 3,84$ (Multipllett); (L-Rhamnose) $\delta = 3,48$ (Dublett), $\delta = 3,43$ (Dublett), $\delta = 3,57$ (Dublett), $\delta = 3,54$ (Dublett), $\delta = 4,17$ (Dublett), $\delta = 3,96$ (Dublett), $\delta = 3,79$ (Dublett eines Dubletts), $\delta = 3,86$ (Multipllett), $\delta = 4,08$ (Multipllett), $\delta = 3,83$ (Multipllett), $\delta = 1,33$ (Dublett) und $\delta = 1,31$ (Dublett).

Beispiel 4

In der gleichen Vorrichtung, wie sie in Beispiel 1 beschrieben ist, wurden 5,46 g 6-Desoxy-L(+)-mannose, 1,58 g L-serin und 0,81 g Natriummethoxyd 8 Stunden in 100 ml Methanol unter Rückfluss gekocht, während in einer Stickstoffatmosphäre gerührt wurde. Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung, wie in Beispiel 1 beschrieben, ergab die Amadori-Umlagerungsverbindung, die aus einer Mischung aus Äthanol und Aceton (50/50) kristallisiert wurde. Die Ausbeute betrug 0,9 g (12% der theoretischen Menge), F. 78 bis 80°C .

Infrarotabsorptionen (in KBr-Scheibe) waren bei 3360, 2980, 2940, 1630, 1450, 1390, 1050 und 830 cm^{-1} .

Das NMR-Spektrum [in D_2O , interner Standard 1, 1, 2, 2-Tetradeutero-3-(trimethylsilyl)-natriumpropionat] hatte Signale bei: (Serin-Teil) $\delta = 3,8$ bis 4,0 (Multipllett); (L-Rhamnose-Teil), $\delta = 3,34$ (Dublett), $\delta = 3,41$ (Dublett), $\delta = 4,20$ (Dublett), $\delta = 3,77$ (Dublett eines Dubletts), $\delta = 4,14$ (Multipllett) und $\delta = 1,34$ (Dublett).

Beispiel 5

In der gleichen Vorrichtung, wie sie in Beispiel 1 beschrieben ist, wurden 1,09 g 6-Desoxy-L(+)-mannose und 0,31 g L- α -Aminobuttersäure 20 Stunden in 10 ml Methanol unter Rückfluss gekocht, während in einer Stickstoffatmosphäre gerührt wurde. Die Reaktionsmischung wurde dann, wie in Beispiel 1 beschrieben, aufgearbeitet, und die Amadori-Umlagerungsverbindung wurde durch Kristallisation einer Mischung aus Äthanol und Aceton (50/50) isoliert. Die Ausbeute betrug 0,1 g (13% der theoretischen Menge), F. 125 bis 126°C (Zersetzung).

Infrarotabsorptionen (in KBr-Scheibe) waren bei 3350, 1610, 1450, 1385, 1120, 1080, 1045, 980, 830, 805 cm^{-1} .

Das NMR-Spektrum [in D_2O , interner Standard 1, 1, 2, 2-Tetradeutero-3-(trimethylsilyl)-natriumpropionat] hatte Signale bei (α -Aminobuttersäure-Teil) $\delta = 3,70$ (Tripllett), $\delta = 1,90$ (Multipllett), $\delta = 0,93$ (Tripllett); (Rhamnose-Teil) $\delta = 3,29$ (Singlett), $\delta = 3,25$ (Singlett), $\delta = 4,17$ (Dublett), $\delta = 4,01$ (Dublett), $\delta = 3,77$ (Dublett eines Dubletts), $\delta = 3,90$ (Multipllett), $\delta = 4,11$ (Multipllett), $\delta = 3,87$ (Multipllett), $\delta = 1,29$ (Dublett) und $\delta = 1,28$ (Dublett).

Beispiel 6

Eine Lösung aus 1,80 g 6-Desoxy-D(+)-galaktose und 1,31 g L(-)-Hydroxyprolin in 25 ml Essigsäure wurde bei 60°C 4 Tage lang gehalten. Die Lösung wurde unter Vakuum abgedampft, und der erhaltene Rückstand wurde in Wasser gelöst und darauf durch eine Säule von BIO-RAD AG 50W-X8 geführt. Die Eluierung mit einer Lösung von 0,3 n-Trichloressigsäure ergab eine Anzahl von Fraktionen, welche die Amadori-Umlagerungsverbindung enthielt. Die Fraktionen wurden vereinigt, und die Trichloressigsäure wurde durch kontinuierliche Extraktion mit Äther entfernt. Die sich ergebende wässrige Lösung wurde unter Vakuum abgedampft, und der Rückstand (ein Öl) wurde in Methanol gelöst. Die methanolische Lösung wurde zu dem Aceton gegossen, worauf sich ein Niederschlag bildete. Die Ausfällung wurde aus einer Mischung aus Methanol und Äthanol umkristallisiert. Es wurde eine Amadori-Umlagerungsverbindung mit einem Schmelzpunkt bei $146,5$ bis $147,5^{\circ}\text{C}$ (Zersetzung) erhalten (72% der theoretischen Menge).

Infrarotabsorptionen waren bei 3600–2500, 3490, 3315, 3240, 3050, 3010, 2990, 2980, 2910, 2840, 2700, 1645, 1620,

1450, 1390, 1350, 1340, 1315, 1300, 1280, 1260, 1230, 1220, 1195, 1170, 1165, 1140, 1130, 1120, 1100, 1090, 1080, 1045, 1030, 1015, 1000, 975, 950, 900, 885, 860, 840, 795, 750, 720, 680, 650, 550 and 520 cm⁻¹.

Beispiel 7

Zu einer im Handel erhältlichen aromatisierten Margarine (Probe A : Kontrollmuster) wurden die folgenden Mengen der Amadori-Umlagerungsverbindungen zugegeben:

Probe B : A + 20 ppm Amadori-Umlagerungsverbindung gemäss Beispiel 3

Probe C : A + 20 ppm Amadori-Umlagerungsverbindung gemäss Beispiel 1.

Die Proben A, B und C wurden auf 160 °C erhitzt, mit Wasser (in einem Verhältnis von 50 g Margarine/16,6 g Wasser) verdünnt, und die erhaltene Bratensoße wurde bewertet, indem sie durch eine Prüfergruppe in einem Paar-Test organoleptisch geprüft wurde. Die Versuchsergebnisse (auch in den folgenden Beispielen) wurden bestimmt unter Verwendung der kritischen Versuchswerte auf der rechten Seite [(righthand) one-sided sign test critical values].

Die Ergebnisse waren, wie folgt:

A gegenüber B : 13 von 19 Personen bevorzugten B

A gegenüber C : 11 von 14 Personen bevorzugten C

B gegenüber C : keine Bevorzugung.

Beispiel 8

Einer im Handel erhältlichen aromatisierten Margarine (Probe A : Kontrollmuster) wurden die folgenden Mengen der Amadori-Umlagerungsverbindungen zugesetzt:

Probe B : A + 40 ppm Amadori-Umlagerungsverbindung gemäss Beispiel 5

Probe C : A + 40 ppm Amadori-Umlagerungsverbindung gemäss Beispiel 4

Probe D : A + 40 ppm Amadori-Umlagerungsverbindung gemäss Beispiel 3.

Die Proben A, B, C und D wurden auf 160 °C erhitzt, mit Wasser (in einem Verhältnis von 50 g Margarine/16,6 g Wasser) verdünnt, und die erhaltene Bratensoße wurde bewertet, indem sie durch eine Prüfergruppe in einem Paar-Test organoleptisch geprüft wurde. Die Ergebnisse waren wie folgt:

A gegenüber B : 13 von 17 Personen bevorzugten B

A gegenüber C : 12 von 14 Personen bevorzugten C

A gegenüber D : 10 von 13 Personen bevorzugten D.

Beispiel 9

Da es bekannt ist, dass einige Amadori-Umlagerungsverbindungen, wie z.B. 1-Desoxy-1-piperidin-D-fructose, die Bildung von 2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanon, nach der Pyrolyse, hervorrufen, wurde ein Versuch durchgeführt, um festzustellen, ob die Bildung des rahmartigen, butterartigen Geruchs, Geschmacks oder Aromas mit einer angenehmen, an Brot erinnernden Note durch die mögliche Bildung dieses Furanons verursacht werden kann.

Zu diesem Zweck wurde ein Mürbekuchenteig aus den folgenden Bestandteilen hergestellt:

	g
Mehl	422
Zucker	240
Margarine	330
Salz	4
Backpulver	4
	1000

Die Margarine und der Zucker wurden in einem Hobart-Mischer (Typ: CE 100) 3 Minuten bei Geschwindigkeit 2 gemischt. Danach wurden das Mehl, Salz und Backpulver und 20 mg 2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3-[2H]-furanon zugegeben und darauf wurde die Masse während 10 Minuten gemischt.

Der Teig wurde auf Backbleche in Form eines gespritzten Mürbekuchens gespritzt und 17 Minuten bei 200 °C gebacken.

In analoger Weise wurde ein gespritzter Mürbekuchen hergestellt, wobei jedoch anstelle von 2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3-[2H]-furanon 80 g der Amadori-Umlagerungsverbindung, die aus D-Fucose und L-Prolin hergestellt worden war, dem Teig zugegeben wurden. Diese Menge der Amadori-Umlagerungsverbindung wurde aufgrund der Annahme genommen, dass das Furanon tatsächlich bei Erhitzung der Amadori-Verbindung gebildet wurde. In diesem Fall wären 20 mg des Furanons aus 80 mg Amadori-Verbindung gebildet worden. Die so hergestellten Mürbekuchen wurden einer Prüfergruppe, bestehend aus 24 Personen, in einem Paar-Test organoleptisch geprüft.

Die Mürbekuchen, welchen die Amadori-Umlagerungsverbindung zugesetzt worden war, wurden von 18 Personen der Prüfergruppe wegen ihres volleren, natürlichen, butterähnlichen Charakters bevorzugt.

Beispiel 10

Es wurden einfache Pfannkuchen in einem im Handel erhältlichen Koch- und Backöl gebacken, indem man das Öl auf 160 bis 170 °C erhitze und danach den gerührten Teig in dem erhitzten Öl backte, bis ein hellbrauner Pfannkuchen erhalten worden war. Eine gleiche Anzahl von Pfannkuchen wurde in zwei Reihenfolgen hergestellt. Bei der einen Reihenfolge wurden sie in dem Koch- oder Backöl gebacken, während sie bei der anderen Reihenfolge in dem gleichen Koch- oder Backöl, welchem jedoch 40 ppm der Amadori-Umlagerungsverbindung gemäss Beispiel 1 zugegeben worden waren, bearbeitet wurden.

Die erhaltenen Pfannkuchen wurden hinsichtlich Geschmack, Geruch und Aroma durch eine Prüfergruppe, bestehend aus 11 Personen, verglichen, wobei alle Glieder diejenigen Pfannkuchen bevorzugten, welche in dem Öl mit der zugesetzten Amadori-Umlagerungsverbindung gebacken worden waren.

Beispiel 11

Eine Anzahl von ganzen Eiern wurde geschlagen, bis eine homogene Mischung erhalten worden war. Aus dieser Mischung wurden Eierspeisen hergestellt, indem man sie in (1) einem im Handel erhältlichen aromatisierten Koch- oder Bratfett (Probe A) und (2) A + 40 ppm der Amadori-Umlagerungsverbindung von Beispiel 1 (Probe B) backte.

Die erhaltenen Eierspeisen wurden durch eine Prüfergruppe, bestehend aus 12 Personen, organoleptisch bewertet. 10 der 12 Personen bevorzugten die Eierspeisen von Probe B.

Beispiel 12

Tiefgefrorene, vorgebackene Kartoffelchips wurden in einem im Handel erhältlichen Backöl gebacken. Das Öl wurde zuerst auf 180 bis 190 °C erhitzt, worauf die vorgebackenen Schnitzel in dem gleichen im Handel erhältlichen Backöl, welchem 40 ppm der Amadori-Umlagerungsverbindung von Beispiel 1 zugegeben worden waren, gebacken wurden.

Die schliesslich erhaltenen Kartoffelchips wurden durch eine Prüfergruppe, bestehend aus 8 Mitgliedern, hinsichtlich Geschmack, Geruch und Aroma bewertet. 7 dieser Personen bevorzugten die Schnitzel, welche in dem Öl mit der zugefügten Amadori-Umlagerungsverbindung gebacken worden waren.

Beispiel 13

Einer im Handel erhältlichen aromatisierten Margarine (Probe A : Kontrollmuster) wurde die folgende Menge des Amadori-Umlagerungsprodukts zugesetzt:

Probe B : A + 20 ppm Amadori-Umlagerungsverbindung von Beispiel 6.

Beide Proben A und B wurden auf 150 °C erhitzt und dann

hinsichtlich Geschmack und Aroma durch eine Prüfergruppe in einem Paar-Test bewertet. Die Ergebnisse waren wie folgt:
A gegenüber B: 7 der 9 Personen bevorzugten B.

Beispiel 14 (Vergleich)

In der JA-PS 25 508/1973 ist ein Verfahren zur Verbesserung des Aromas eines Lebensmittels durch Zusatz eines Aromatisierungsmittels beschrieben worden, das durch Erhitzen einer Mischung von 6-Desoxyhexose, wie Rhamnose oder Fucose, zusammen mit einer Aminosäure in geschlossenem Zustand hergestellt worden war. Vorzugsweise wurde Rhamnose und Prolin verwendet. Um die bei dem Verfahren gemäss der japanischen Patentschrift erhaltenen Ergebnisse mit dem gemäss der vorliegenden Erfindung erhaltenen Produkt zu vergleichen, wurden die folgenden Vergleichsbeispiele durchgeführt:

Eine Mischung aus 1,15 g L(-)-Prolin und 2,18 g L(+)-Rhamnose in 4,50 ml Wasser wurde in einer druckbeständigen, abgedichteten Ampulle bei 128 °C 50 Minuten lang erhitzt. Die erhaltene, trübe Lösung hatte einen brotähnlichen Geruch. Das Produkt wurde mittels Dünnschichtchromatographie (auf Siliciumdioxidgele, unter Verwendung von Tetrahydrofuran: Wasser 85:15 Vol/Vol als Lösungsmittel) untersucht. Es konnte kein Amadori-Umlagerungsprodukt von Rhamnose und Prolin festgestellt werden. Bei der Untersuchung wurden Flecke erhalten, welche die gleichen R_F -Werte

6

wie Prolin und Rhamnose hatten. Die Reaktionsmischung wurde danach bei Raumtemperatur (20 °C) 3 Tage aufbewahrt. Nach dieser Zeit schien das Aroma der Mischung sich merklich verschlechtert zu haben.

5

Geruchs-, Geschmacks- und Aromabestimmung

Zu einer im Handel erhältlichen, aromatisierten Margarine (Probe A : Kontrollmuster) wurden die folgenden Mengen von Aromatisierungssubstanzen zugesetzt:

10

Probe B : A + 40 ppm Amadori-Umlagerungsverbindung von Beispiel 3.

Probe C : A + 94 ppm der erhaltenen Reaktionsmischung, wie oben beschrieben (mit einem Gehalt von 40 ppm Trockensubstanz)

15

Alle Proben wurden auf 150 °C erhitzt und anschliessend hinsichtlich Geschmack, Geruch und Aroma durch eine Prüfergruppe in einem Paar-Test bewertet. Die Ergebnisse waren wie folgt:

20

A gegenüber B : das gleiche Ergebnis, wie in Beispiel 8 erhalten.

B gegenüber C : 6 von 7 Personen bevorzugten die Probe B

Die Probe C wurden von der Mehrzahl der Prüfergruppe wegen ihres pfefferkuchenartigen Geruchs abgelehnt.

25

Die Probe B hatte einen volleren, angenehmen karamelähnlichen Geruch.